Über
Sulfosalze des Vanadins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

der kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität
in Erlangen

von

Karl Ohnmais
aus Esslingen a/N.

München, 1890.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Über
Sulfosalze des Vanadins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

der kgl. bayer. Friedrich - Alexander - Universität
in Erlangen

von

Karl Ohnmais
aus Esslingen a|N.

München, 1890.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Es möge mir gestattet sein, Herrn Professor Dr. GERHARD KRÜSS, auf dessen Anregung diese Arbeit begonnen wurde, und durch dessen liebenswürdigste Unterstützung dieselbe zur Ausführung gelangte, sowie meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. ADOLF VON BAEYER

an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Betrachtet man das Verhalten der Schwefelverbindungen der im periodischen System zu einer Gruppe gehörigen Elemente, Vanadin, Niob und Tantal, so fällt auf, dass, soweit dies nach den bisherigen Forschungen erwiesen ist, von diesen drei homologen Elementen nur das Vanadin die Fähigkeit besitzt, als Sulfosäure mit Sulfobasen Salze zu bilden.

Was die Elemente anbetrifft, die mit Vanadin in einer Reihe stehen, so sind von Titan keine Sulfosalze bekannt, und auch das Chrom scheint, wie eine Reihe fehlgeschlagener Versuche zeigte, keine derartigen Verbindungen zu geben. Somit steht das Vanadin in Bezug auf seine Fähigkeit, Sulfosalze zu bilden, nach unseren bisherigen Kenntnissen ziemlich isolirt in dem System da, wenn auch von den dem Chrom homologen Elementen, vom Molybdän[1]) und Wolfram[2]) ganze Reihen von Sulfosalzen bekannt sind.

Die erste Mittheilung über das Bestehen von Sulfosalzen des Vanadins macht Berzelius[3]) in seiner, bald nach der Entdeckung des Vanadins veröffentlichten Ab-

1) G. Krüss, Liebig's Annal. **225**, 1 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 2044 und XVII, 1769.

2) E. Corleis, Liebig's Annal. **232**, 244 nnd Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, 284 R.

3) Pogg. Annal. 22, I (Jahrg. 1831).

handlung: Ueber das Vanadin und seine Eigenschaften; er beginnt den kleinen Abschnitt über die Schwefelsalze dieses Metalls mit den Worten: „Ich habe dieselben nur wenig studirt und kann beinahe uur sagen, dass sie existiren.“ In fester Form hat Berzelius nur ein amorphes Salz durch Fällen einer Kaliumsulfovanadatlösung mit Alcohol als dunkelzinnoberroten Niederschlag erhalten.

Ausser einer Mittheilung von E. W. Kay[1]) über die Löslichkeit der von ihm dargestellten normalen Sulfide des Vanadins in Alkalisulfiden, mit Angabe der Farbe der betreffenden Lösungen, finden wir in der Litteratur noch eine Mittheilung von Norblad[2]). Bei der Darstellung seines reinen Vanadinmaterials aus Taberger Eisenschlacke enthielt die Schmelze des noch eisenhaltigen Vanadinpräparats mit Natriumcarbonat, Schwefel und Kohlenpulver, prismatische, dunkelgrüne, stark glänzende Krystalle, die in Wasser eine klare, meergrüne Lösung gaben und an der Luft rasch braun anliefen. Bei der qualitativen Analyse derselben fand er einen Gehalt an Natrium, Eisen, Schwefel und Vanadin und er bezeichnet demnach das Salz als Natriumsulfovanadat.

Am Schlusse seiner eingehenden Arbeit über Molybdänsulfosalze hat G. Krüss[3]) fernerhin noch vorläufige Angaben über das Bestehen und die Bildung von Vanadinsulfosalzen neben denen des Mangans gemacht.

Nach diesen verschiedenen Angaben scheint es also ziemlich fest zu stehen, dass Vanadinsulfosalze in der That existiren; wie man diese jedoch am zweckmässigsten darstellt und welche Zusammensetzung und Eigenschaften sie besitzen, darüber wissen wir bis jetzt noch nichts. Es wurde

1) Liebig's Annal. **207**, 50.
2) Upsala Univers. Arsskrift 1874.
3) Liebig's Annal. **225**, 56.

desshalb eine Untersuchung über Sulfosalze des Vanadins auf die Veranlassung des Herrn Professor Dr. G. Krüss unternommen; die Resultate sind in Folgendem mitgetheilt.

I. Normales Ammoniumorthosulfovanadat. $(NH_4)_3 VS_4$.

Beim Behandeln von ammoniakalischer Vanadatlösung mit Schwefelwasserstoff erhält man nach G. Krüss[1]) prächtig gefärbte Lösungen von Sulfosalzen; aus denselben durch Verdampfen oder Eindampfen im Vacuum krystallisirtes Sulfosalz zu erhalten gelang nicht; wohl aber erhält man Ammoniumsulfovanadat in sehr schönen Krystallen nach folgenden zwei Methoden:

1. Darstellung aus Ammoniumvanadat und Ammoniumsulfhydrat.

Leitet man in eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat ($NH_4 VO_3$) in Ammoniak vom spec. Gewicht 0,898 unter Eiskühlung einen raschen Strom Schwefelwasserstoff ein, so nimmt derjenige Theil der Lösung, denn die Gasblasen berühren, sofort rote Färbung an; dieselbe verschwindet jedoch rasch wieder unter gleichzeitiger Abscheidung einer braunen pulvrigen Masse. Bei fortgesetztem Einleiten bleibt die Flüssigkeit rot, und der braune Niederschlag löst sich langsam wieder auf.

Wurde zum Versuch ein Liter der genannten kalt gesättigten ammoniakalischen Ammoniumvanadatlösung verwendet, so ist nach etwa zehnstündiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff die braune Abscheidung fast völlig wieder gelöst, und die Lösung hat eine sehr dunkle violettrote Farbe angenommen. Man filtrirt ab und leitet von Neuem Schwefelwasserstoff ein, bis sich Krystalle abscheiden. Der Strom

[1]) Liebig's Annal. **225**, 56.

wird jetzt unterbrochen und die Flüssigkeit in wohlverschlossener Flasche einige Tage der Krystallisation überlassen. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge werden die Krystalle auf das Filter geschwemmt, durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, und zuerst mit sehr wenig Wasser, dann mit absolutem Alcohol und Aether völlig gewaschen, zwischen getrocknetem Filtrirpapier abgepresst und noch kurze Zeit zur Verdunstung des letzten Restes Aether in's Vacuum gebracht. Die Ausbeute aus einem Liter Vanadatlösung beträgt 1,2 bis 1,5 Gramm Salz.

Die Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen abermals Krystalle, wenn auch nur in geringerer Menge ab; durch mehrmaliges Trennen der Krystalle von der Mutterlauge zeigte sich, dass die Krystallisation erst nach etwa drei Monaten ganz beendet war. Wird von der beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zuerst entstehenden braunen Abscheidung zu früh abfiltrirt, so bilden sich keine Krystalle.

Die Analysen getrennt dargestellter Präparate ergaben folgende Resultate; in 100 Theilen wurden gefunden[1]):

	I	II	III	IV	V	Mittel
NH_4	22,89	23,38	23,34	23,66	23,55	23,48
V	—	21,60	22,13	21,75	22,00	21,87
S	54,68	54,38	54,77	54,69	54,91	54,69
		99,36	100,24	100,10	100,46	100,04

Hieraus berechnet sich folgendes Atomverhältniss:

$$NH_4 : V : S = 1{,}304 : 0{,}428 : 1{,}709$$
$$= 3{,}04 : 1{,}00 : 3{,}99$$
$$= 3 : 1 : 4$$

Das untersuchte Salz besitzt also die Formel $(NH_4)_3 VS_4$

1) Wie die Analysen ausgeführt worden, ist im Anhang dieser Abhandlung eingehend mitgetheilt.

und es stimmen die gefundenen Procente mit den für diese Zusammensetzung berechneten gut überein:

	Gefundene Procente	Für $(NH_4)_3 VS_4$ berechnete Procente
NH_4	23,48	23,17
V	21,87	21,92
S	54,69	54,91

Leitet man in die zur Darstellung dieses Salzes angeführte Ammoniumvanadatlösung fortgesetzt Schwefelwasserstoff ein, ohne schliesslich von der braunen Ausscheidung abzufiltriren, so erzielt man eine grössere Ausbeute an Krystallen, ohne aber den amorphen Niederschlag wieder völlig in Lösung bringen zu können. Dieser lässt sich jedoch von den sich gut absetzenden Krystallen durch wiederholtes Waschen mit absolutem Alcohol und Dekantiren leicht trennen; das gewonnene, sonst schöne Salz scheint jedoch geringe Mengen der amorphen Ausscheidung einzuschliessen, wie der, bei der Analyse gefundene, etwas geringere Gehalt an Ammonium und Schwefel anzeigt:

NH_4	23,04
V	22,51
S	54,28

Die bei dieser Darstellung abgeschiedenen Krystalle waren also ziemlich reines Ammoniumsulfovanadat; dasselbe wurde auf diesem Wege stets in sehr schönen gleichmässig ausgebildeten Krystallen erhalten.

Auch aus den Mutterlaugen, welche man bei der Darstellung des Sulfosalzes aus ammoniakalischer Vanadatlösung gewinnt, kann das Ammoniumsulfovanadat in besonders schönen Individuen erhalten werden, bei denen besonders die Prismenflächen der rhombischen Krystalle stark entwickelt sind. So wurden aus einer grösseren Menge Mutter-

lauge, etwa zwei Liter, die nach vierwöchentlichem Stehen von den zuerst abgeschiedenen Krystallen getrennt worden war, fernerhin Krystalle gewonnen, die sich beim Stehen der Mutterlauge in gut verschlossener Flasche nach weiteren drei Monaten gebildet hatten. Diese enthielten 23,42% Ammonium, 21,69% Vanadin und 53,8% Schwefel. Der etwas geringere Schwefelgehalt weist vielleicht auf die gleichzeitige Bildung minimaler Mengen von Oxysulfosalz hin.

2. Darstellung aus Kalium- oder Natriumvanadat und Ammoniumsulfhydrat.

Das normale Ammoniumorthosulfovanadat kann man viel schneller und in reichlicherer Menge, als oben beschrieben, erhalten, wenn man als Ausgangsmaterial nicht das in ammoniakalischer Flüssigkeit schwer lösliche Ammoniummetavanadat, sondern das leichter lösliche Kaliummetavanadat oder Natriumpyrovanadat verwendet.

Versetzt man die Lösung dieser Salze unter unten mitgetheilten Bedingungen mit Ammoniumsulfhydrat, so scheiden sich nicht Kalium- oder Natrium-Sulfosalze ab, sondern es krystallisirt in verhältnissmässig kurzer Zeit das normale Ammoniumsulfovanadinsalz vermöge seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in Ammoniumsulfhydrat aus; dass dieses Sulfosalz sehr schwer löslich ist, kann man daran erkennen, dass sich noch Krystalle bilden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung von Ammoniumvanadat in Ammoniak, die nur etwa 0,4 Procente des Sauerstoffsalzes enthält.

Die qualitative Prüfung der aus Vanadaten der fixen Alkalien erhaltenen Sulfosalze liess keinen Gehalt an Kalium oder Natrium in den gebildeten Salzen erkennen.

Drei derartige Präparate wurden hergestellt aus Lösungen von:

1) 3 Gramm Kaliummetavanadat (KVO_3) in 6 Cbcm Wasser und 200 Gramm Ammoniumsulfhydrat,
2) 3 Gramm Natriumvanadat ($Na_4 V_2 O_7 + 18 H_2 O$) in 6 Cbcm Wasser und 200 Gramm Ammoniumsulfhydrat, und
3) 3 Gramm Kaliumvanadat in 6 Cbcm Wasser und 200 Gramm der Mutterlauge des normalen Ammoniumorthosulfovanadats.

Bei Anwendung von Kaliumsalz bildete sich ausser den Krystallen von $(NH_4)_3 VS_4$ eine geringe Menge einer braunen Abscheidung, die sich jedoch durch systematisches Schlämmen mit Alkohol von den sich gut absetzenden Krystallen leicht trennen liess. Bei Anwendung von Natriumvanadat trat eine amorphe Abscheidung nicht ein.

Die gebildeten Krystalle wurden wie die nach der ersten Darstellungsmethode erhaltenen getrocknet und analysirt und zeigten folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente				Für $(NH_4)_3 VS_4$ berechnete Procente
	I	II	III	Mittel	
NH_4	23,02	23,53	23,48	23,34	23,17
V	21,94	21,96	22,21	22,04	21,92
S	54,53	54,85	54,41	54,60	54,91
	99,49	100,34	100,10	99,98	100,00

Die Zusammensetzung der auf diesem Wege gewonnenen Präparate entspricht vollkommen der Formel $(NH_4)_3 VS_4$. Es bildet sich also unter den gegebenen Umständen stets das Ammoniaksalz der Orthosulfovanadinsäure, ob zur Darstellung desselben nun ein meta- oder ein pyrovanadinsaures Salz verwendet wurde.

Um dieses Sulfosalz in der genannten Zusammensetzung zu erhalten, ist es nöthig, frisches, unter Eiskühlung

völlig gesättigtes Ammoniumsulfhydrat, aus Ammoniak von genau dem spec. Gewicht 0,898 zu verwenden.

Das normale Ammoniumorthosulfovanadat bildet wohl ausgebildete Krystalle vom Aussehen des Permanganates, mit schwach grünlichem Flächenschimmer und starkem, stahlblau violettem Flächenglanz. Beim Liegen an der Luft bleiben die Krystalle einige Zeit ohne sichtbare Veränderung, verbreiten aber bald Geruch nach Schwefelwasserstoff; in trockener Luft sind sie ziemlich beständig. Bei vorsichtigem Erhitzen färbt sich unter theilweisem Zersprengen der Krystalle das Salz dunkler unter Verlust seiner violetten Farbe und besitzt dann einen braunen Metallglanz; hiebei entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium; ist die Zersetzung eingeleitet, so setzt sie sich auch ohne Erwärmen fort und plötzlich tritt ein fernerer Zerfall des Salzes unter Verlust von Schwefel ein. Erhitzt man vorsichtig im Röhrchen weiter, so destillirt der Schwefel ab und bei längerem Erhitzen des Rückstandes an der Luft bildet sich reines Vanadinpentoxyd. Beim Erhitzen mit oxydirenden Mitteln, wie Ammoniumnitrat, chlorsaurem Kali und anderen wird das Salz momentan unter Flammenerscheinung oxydirt.

Das $(NH_4)_3 VS_4$ ist in Wasser leicht löslich und die Lösung auch in verdünntem Zustand noch intensiv violett gefärbt; so besass eine Lösung von 1 : 100 000 in acht Centimeter dicker Schicht noch eine schöne rosarote Färbung. In concentrirtem Ammoniumsulfhydrat ist das Salz sehr schwer löslich. Nach kurzem Stehen gibt die wässrige Lösung Schwefelwasserstoff ab, und das Salz zersetzt sich unter Braunfärbung der Flüssigkeit sehr schnell. Beim Erhitzen wird die Lösung rasch heller und bleibt durch Reduction grün; es findet hiebei nur geringe Abscheidung statt.

Das normale Ammoniumsulfovanadat besitzt das spec. Gewicht 1,6202. [1])

Dieses, sowie die folgenden Salze, zersetzen sich selbst mit schwachen Säuren unter Abscheidung eines braunen bis schwarzen Körpers, während die Flüssigkeit eine ins Braune gehende Farbe annimmt. Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform verändern die trockenen Sulfovanadate nicht.

Alcohol scheidet aus einer unzersetzten, noch überschüssigen Schwefelwasserstoff enthaltenden Lösung von Ammoniumsulfovanadat einen schön kirschroten Niederschlag ab, der beim Trocknen über Phosphorpentoxyd braun wird und einen Vanadingehalt von 24,5 Procenten aufwies. Eine weitere Untersuchung dieses Körpers wurde nicht ausgeführt.

Versetzt man eine frisch bereitete Auflösung des $(NH_4)_3 VS_4$ mit den Salzen der alkalischen Erden oder mit Magnesiumsalzen, so tritt keine Fällung ein; es sind die Vanadinsulfosalze dieser Basen löslich; besonders intensiv violett gefärbt ist die Auflösung des Calcium-Vanadinsulfosalzes. Eine schwach violett gefärbte Ammoniumsulfhydrat-Lösung färbt sich nämlich auf Zusatz von Chlorcalcium noch intensiv dunkel violett.

Die grosse Neigung dieses Ammoniumsulfosalzes, in wässriger Lösung zu dissociiren, verräth sich dadurch, dass eine frisch bereitete Auflösung desselben aus Aluminiumsalzen Thonerdehydrat zum Theil schon in der Kälte, besonders jedoch beim Erwärmen fällt; es verhält sich gegen Aluminiumsalze also wie freies Schwefelammonium. Ebenso fällt das Ammoniumsulfovanadat aus den Lösungen der

---

1) Bei der spec. Gewichtsbestimmung dieses in Wasser löslichen Salzes wurden folgende Daten erhalten:

Gewicht des angewendeten $(NH_4)_3 VS_4$ an der Luft = 0,4045 g
„ „ Glasgefässchens in Chloroform (1,4800 sp. G. b. 15°) = 0,9732 g
„ „ „ + $(NH_4)_3 VS_4$ in Chloroform = 1,0041 g.

meisten Schwermetalle, wie aus Zink-, Mangan-, Kupfer- und Silberlösungen Niederschläge aus, die entweder die Sulfide der Metalle oder Vanadinsulfosalze dieser Schwermetalle sind. Charakteristisch ist, dass bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniumsulfosalzlösung zu Eisenoxydsalz kein Schwefeleisen gefällt wird, sondern auch beim Erwärmen unter Reduction zu Oxydul sich, wie es scheint, nur Schwefel ausscheidet. Ebenso ist zu bemerken, dass aus Quecksilbersalzen nicht das Sulfid gefällt wird, sondern aus Quecksilberoxydulsalz beim Kochen ein weisser Niederschlag ausfällt, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde, und dass aus Quecksilberchloridlösung ein Gemenge dieses weissen Niederschlags mit Calomel gefällt wird; es wirkt also das Ammoniumsulfosalz auch auf Quecksilberoxydsalze zunächst reducirend ein.

Aus Bleisalzen fällt eine frisch bereitete Lösung des Salzes Schwefelblei; ist aber die Sulfovanadatlösung nach kurzem Stehen zum Theil oxydirt, also partiell vielleicht in ein Oxysulfosalz übergegangen, so liefert sie mit Bleisalzen neben Bleisulfid ein schönes, diamantglänzendes weisses Salz, das leider nicht von dem Schwefelmetall getrennt werden konnte und wahrscheinlich ein Bleivanadat oder Oxysulfovanadat ist.

Die Formen des schön krystallisirenden normalen Ammoniumorthosulfovanadates wurden im mineralogischen Institute des Herrn Professor Dr. P. Groth durch Herrn Dr. de Neufville bestimmt, wofür ich demselben zu besonderem Danke verpflichtet bin. Neufville theilt über das Ammoniumsulfosalz folgendes mit:

1) $(NH_4)_3 VS_4$ aus gesättigter Lösung von Ammoniumvanadat in Ammoniak durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden:

Krystallsystem : Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}9825 : 1 : 1{,}1742.$

Beobachtete Formen: $o = (111)\ P$; $c = (001)\ o\,P$; $r = (101)\ \bar{P}\ \infty$.

Die Flächen traten in sehr verschiedener Ausbildung auf; besonders die Pyramidenflächen sind so ungleich gross entwickelt, dass die Krystalle oft ein ganz verzerrtes Aussehen haben.

2) Die auf Zusatz von Kaliummetavanadat aus gesättigtem Ammoniumsulfhydrat auskrystallisirten Individuen zeigten nur: $m = (110)\ \infty P$ und $c = (001)\ o\,P$.

Die sämmtlichen Flächen gaben am Gonimeter sehr deutliche, lichtstarke Bilder.

	Gemessen	Berechnet
$o : o = (\overline{111}) : (111)$	*73° 28′	—
$o : o = (111) : (\overline{111})$	*74° 59′	—
$c : o = (001) : (111)$	58° 35′	58° 36′
$o : o = (111) : (\overline{111})$	63° 2′	63° —′
$m : m = (\overline{110}) : (110)$	89° 4′	89° 2′

Optische Eigenschaften konnten nicht festgestellt werden, da die Krystalle vollkommen undurchsichtig waren.

Verschiedentlich wurde eine braune Abscheidung erwähnt, die beim Behandeln einer ammoniakalischen Ammoniumvanadatlösung mit Schwefelwasserstoff entsteht und sich mit fortschreitender Bildung des Ammoniumsulfhydrats wieder löst; dieser Niederschlag, bei Beginn seiner Lösung in Ammoniumsulfhydrat gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet enthält Ammoniak, Vanadin, Schwefel und Wasser. Er erscheint unter dem Mikroskop gleichmässig amorph,

hat nach dem Trocknen dunkelbraungrüne Farbe und löst sich in viel Wasser mit dunkelgrüner Farbe, die beim Kochen constant bleibt, wieder auf. Die Analyse ergab in Procenten:

NH_4	11,08
V	47,25
S	1,94.

Ausserdem enthielt das Pulver eine geringe Menge Wasser und ferner Sauerstoff.

Setzt man nun zu einer gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumvanadat, die bis zum Sieden erhitzt ist, tropfenweise Ammoniumsulfhydrat zu, bis die Farbe von grün ins Rote übergeht, so scheidet sich nach wenigen Minuten ein schwarzes krystallinisches Pulver ab; dieses wurde gesammelt und wie das oben erwähnte getrocknet.

Die Analyse zeigte, dass dieser schwarze Körper ähnlich, wie der amorphe, soeben beschriebene braune Niederschlag zusammengesetzt war; denn in 100 Theilen wurde gefunden:

NH_4	10,53
V	47,55
S	1,95
H_2O	3,69
O (Differenz)	36,28
	100,00

Hieraus berechnet sich allerdings ein sehr hohes Atomverhältniss:

NH_4	:	V	:	S	:	O	:	H_2O
20	:	31	:	2	:	72	:	7

so dass sich aus demselben nicht auf eine bestimmte Formel schliessen lässt. Vielleicht lagen auch Gemenge von Vanadinoxysulfosalzen mit Vanadinsäurehydrat vor.

II. Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat. $(NH_4)_4\ V_2S_6O$.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniak von grösserem spec. Gewicht, als 0,898, entsteht nicht mehr das normale $(NH_4)_3\ VS_4$, sondern es bilden sich Oxysulfoverbindungen, zumeist von Pyrovanadaten.

Wurde zunächst in eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumvanadat in verdünnterem Ammoniak vom spec. Gewicht 0,9333 Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und die violettrote Flüssigkeit von dem ungelösten braunen Rückstande abfiltrirt, so schieden sich weder bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff, noch beim Stehen der Lösung Krystalle ab. Durch mehrmaligen Zusatz kleiner Mengen Alcohol zu solchen Lösungen wurde nun versucht, eine Krystallisation zu erzielen. Nach etwa achttägigem Stehen hatten sich in der That Krystalle gebildet, aber gleichzeitig war ein amorpher Körper, der den Krystallen fest anhaftete, ausgeschieden worden.

Zu einer neuen, ebenso bereiteten Lösung wurden nun in mehrtägigen Zwischenräumen sehr geringe Mengen von Alcohol zugegeben, so dass nicht die geringste Trübung der Sulfosalzlösung eintrat; aus dieser Flüssigkeit bildete sich im Verlauf von etwa 6 Wochen eine genügende Menge schöner Krystalle.

Zwei gesondert dargestellte Präparate dieses Salzes, auf die gleiche Weise wie das normale Sulfosalz getrocknet, gaben nachstehende quantitative Bestimmungen; in 100 Theilen wurde gefunden:

	I	II	Mittel
NH_4	20,22	19,60	19,91
V	24,78	24,79	24,78
S	51,01	51,81	51,41
O (Differenz)	3,99	3,80	3,90
	100,00	100,00	100,00

Aus diesen Procentzahlen würde sich folgendes Atomverhältniss berechnen:

					abgerundet
NH_4	1,106	=	0,688	=	4,1
V	0,485	=	0,301	=	1,8
S	1,607	=	1,000	=	6,0
O	0,244	=	0,151	=	0,9

Diese Werthe lassen nicht sicher auf eine bestimmte Formel schliessen und es lag wohl eine Mischung zweier Salze vor.

Verwendet man nun noch verdünnteres Ammoniak vom spec. Gewicht 0,9512 zur Darstellung, so entsteht nicht mehr eine rotviolette, sondern eine rein rote Sulfosalzlösung, aus der in analoger Weise, wie soeben beschrieben, ein schönes Salz auskrystallisirte; um eine beträchtliche Ausscheidung zu gewinnen, muss die mit Schwefelwasserstoff behandelte ammoniakalische Vanadatlösung allerdings ungefähr 4 Monate bei niederer Temperatur stehen.

Die Analyse dieses Salzes ergab in Procenten folgendes Resultat:

NH_4	18,85
V	26,57
S	50,10
O (Differenz)	4,48

Hieraus berechnet sich ein Atomverhältniss von:

			abgerundet
NH_4	1,046	= 4,00 =	4
V	0,519	= 1,98 =	2
S	1,565	= 5,98 =	6
O	0,280	= 1,07 =	1

Für die Formel $(NH_4)_4 V_2 S_6 O$ berechnen sich die Procentzahlen:

			Gefundene Procente:
NH_4		18,84	18,85
V		26,75	26,57
S		50,22	50,10
O	(Differenz)	4,19	4,48
		100,00	100,00

Vergleicht man die Procentzahlen der bisher unter Anwendung von Ammoniakflüssigkeiten verschiedenen Gehaltes erhaltenen Ammoniumsulfopräparate:

	Spezifisches Gewicht des angewandten Ammoniaks		
	0,898 [$(NH_4)_3 V S_4$]	**0,9333** [Mischung]	**0,9512** [$(NH_4)_4 V_2 S_6 O$]
NH_4	23,17	19,91	18,84
V	21,92	24,78	26,75
S	54,91	51,41	50,22
O	—	3,90	4,19

so sieht man, wie mit der Zunahme des Werthes für das spec. Gewicht des verwendeten Ammoniaks ein allmähliger Uebergang aus dem normalen Orthosulfosalz in das Pyrosulfosalz neben gleichzeitiger Bildung von Oxysulfosalz eintritt, und es ergibt sich daraus, dass die Zusammensetzung

der Sulfosalze und Oxysulfosalze des Vanadins von der Concentration der zur Darstellung verwendeten Alkalisulfhydrate wesentlich abhängig ist.

Das Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat besitzt einen ähnlichen schwach grünlichen Reflex wie das gewöhnliche Ammoniumorthosulfovanadat, ebenso gleich starken Oberflächenglanz, jedoch eine etwas dunklere und nicht jene violette Farbe, die das $(NH_4)_3 VS_4$ besitzt. Leider war die Messung der Krystalle nicht möglich, weil sie zu viele gestreifte Flächen aufweisen.

Das spec. Gewicht dieses Salzes ist 1,7155. [1])

Beim Erhitzen verhält sich das Salz analog dem vorher beschriebenen und löst sich ebenfalls leicht in Wasser mit kirschroter Farbe. Die wässrige Lösung entfärbt sich beim Erhitzen schnell und es wird ein Theil der Vanadinsäure durch den vorhandenen Schwefelwasserstoff reducirt.

Die frisch bereitete Lösung des $(NH_4)_4 V_2 S_6 O$ gibt mit den alkalischen Erden und Magnesium keine Niederschläge; zu bemerken ist, dass Calciumsalze hier nicht jene intensive Färbung hervorrufen, wie beim Zusatz zu dem normalen Ammoniumsulfovanadat. Gegen Schwermetalle verhält sich die Lösung des $(NH_4)_4 V_2 S_6 O$ ebenso, wie diejenige des zuerst beschriebenen Sulfosalzes, und auch die Bildung des krystallinischen Bleisalzes tritt nach theilweiser Entfärbung der wässrigen Lösung durch sehr kurzes Stehen an der Luft ein.

---

1) Daten der spec. Gewichtsbestimmung:

Angewendetes $(NH_4)_4 V_2 S_6 O$	0,2498 g
Gewicht des Glasgefässchens in Chloroform	0,9732 g
„ „ „ + $(NH_4)_4 V_2 S_6 O$ in Chloroform .	1,0075 g.

III. **Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat** $K_4 V_2 S_6 O + 3 H_2 O$.

Zur Darstellung eines Kaliumsulfosalzes ging ich von Kaliummetavanadat aus, das durch Zusammenschmelzen von reinem Kaliumcarbonat und von Vanadinpentoxyd in den zur Bildung von KVO_3 nöthigen Mengen als weisse, crystallinische, in Wasser leicht und klar lösliche Salzmasse erhalten wird.

Ein schönes Sulfosalz wurde aus diesem Material in ziemlich guter Ausbeute auf folgende Art erhalten:

In einem grossen Präparatenglas werden 6 Gramm Kaliumvanadat in 20 Cbcm. Kalilauge vom spec. Gewicht 1,472 unter Erwärmen im Wasserbad aufgelöst und unter Luftabschluss und Eiskühlung ein trockener Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Es entsteht zuerst eine klare braune Lösung, deren Farbe lange constant bleibt; zuletzt nimmt die Flüssigkeit eine sehr dunkelrote Farbe an, die fast schwarz erscheint, und es scheiden sich bald kleine Krystalle an den Glaswandungen ab, die durch die dunkle Farbe der Flüssigkeit nur schwer sichtbar sind. Unterbricht man die Behandlung mit Schwefelwasserstoff nach ungefähr vierstündigem Einleiten und überlässt die Lösung an einem kalten Orte der Krystallisation, so setzen sich innerhalb einiger Tage an der Wandung des Glases fernerhin grössere Krystalle mit schön grünem Flächenschimmer ab; die Ausscheidung vermehrt sich mit der Zeit noch wesentlich.

Nachdem die Mutterlauge abgegossen, werden die Krystalle, die an der Glaswandung fest angewachsen sind, durch Abstossen losgetrennt und mit absolutem Alcohol durch Schütteln und Dekantation gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute an Sulfosalz bei Verwendung von 6 Gramm Sauerstoffsalz beträgt etwa 3 Gramm.

Die Analysen von fünf gesondert dargestellten Präparaten ergaben folgende Resultate in Procenten:

	I	II	III	IV	V	Mittel
K	—	—	29,82	29,76	29,54	29,71
V	19,52	19,72	19,83	19,12	19,30	19,41
S	36,55	37,10	36,80	37,12	37,32	36,98
H_2O	10,46	10,01	9,73	10,45	10,21	10,10
O (Differenz)	—	—	3,82	3,55	3,63	3,66
			100,00	100,00	100,00	99,86

Aus dem Mittel dieser verschiedenen Bestimmungen berechnet sich nachstehendes Atomverhältniss:

K	0,762	= 4,02	= 4
V	0,380	= 2,00	= 2
S	1,156	= 6,08	= 6
O	0,229	= 1,20	= 1
H_2O	0,561	= 2,94	= 3

Das erhaltene Kaliumsalz besitzt also die Formel $K_4V_2S_6O + 3H_2O$ und ist bis auf das Krystallwasser analog zusammengesetzt, wie das Ammoniumpyrooxyhexasulfosalz.

	Für $K_4V_2S_6O + 3H_2O$ berechnete Procente:	Mittel der gefundenen Procente:
K	29,99	29,71
V	19,65	19,41
S	36,90	36,98
O	3,08	3,66
H_2O	10,38	10,10

Das Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat gleicht in Bezug auf Farbe und Oberflächenglanz vollkommen frisch bereitetem Permanganat. Es besitzt das spec. Gewicht 2,1443.[1])

1) Daten der spec. Gewichtsbestimmung:

Gewicht des angewandten $K_4V_2S_6O + 3H_2O$	0,3260 g
„ „ Glasgefässchens in Chloroform	0,9732 g
„ „ „ + $K_4V_2S_6O + 3H_2O$ in Chloroform	1,0742 g.

Bei vorsichtigem Erwärmen schmilzt dieses Kaliumsulfosalz im Krystallwasser zu einer kirschroten Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich unter Sublimation von Schwefel und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes zersetzt.

Einige Versuche, aus dem $K_4 V_2 S_6 O + 3 H_2 O$ das wasserfreie $K_4 V_2 S_6 O$ zu erhalten, zeigten die Beständigkeit des Kaliumpyrooxyhexasulfovanadats. Von Probe III der zur quantitativen Bestimmung verwendeten Präparate wurden 1,2849 Gramm zunächst über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, dann durch vorsichtiges Erwärmen entwässert.

Gewicht der Substanz in Grammen	Nach
1,2797	24stündigem Liegen über Schwefelsäure
1,2741	24 „ „ „ Phosphorpentoxyd
1,2675	5tägigem „ „ „
1,2635	10 „ „ „ „
1,2301	10stündigem Erhitzen auf 70°
1,1771	12 „ „ „ 140°—150°
1,1668	36 „ „ „ 140°—150°

Somit hatte das Salz einen Gewichtsverlust von 9,36 Procent erlitten. Das zur Trocknung verwendete Salz besass einen Wassergehalt von 9,73 Procenten; durch vorsichtiges Erwärmen auf 150° kann man also allmählig zu wasserfreiem Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat gelangen.

Das auf solchem Wege erhaltene Salz ist äusserst hygroskopisch und vermehrt, an die Luft gebracht, fast momentan sein Gewicht. Es hatte die Form und den grünen Schimmer des ursprünglichen wasserhaltigen Salzes beibehalten und zeigte nach einer Schwefelbestimmung fast un-

veränderte Zusammensetzung. Sein spec. Gewicht betrug 2,1353.[1])

Auch das wasserhaltige Kaliumpyrosulfosalz ist stark hygroskopisch und wird beim Liegen an der Luft rasch matt und erweicht, ohne jedoch vollständig zu zerfliessen; so konnten leider die schönen Formen dieses Salzes nicht gemessen werden.

In Wasser löst sich das Salz mit dunkelroter Farbe, die an Intensität die Lösung des normalen Ammoniumsulfovanadats weit übertrifft; in der Verdünnung 1 : 200000 zeigte die Lösung des Kaliumsalzes in acht Centimeter dicker Schichte noch schöne rote Farbe.

Die wässrige Lösung des Kaliumsulfosalzes ist wie die der Ammoniumsulfosalze unbeständig und geht bald ins Braune über. Besonders schnell entfärbt werden die Lösungen der Sulfovanadate mit lufthaltigem Wasser, während luftfreies Wasser weit weniger rasch die Zersetzung der Lösungen bewirkt.

Die qualitativen Eigenschaften der Lösungen dieser Verbindung sind vollkommen analog denjenigen von Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadatlösungen.

IV. $K_8 V_4 S_{12} O_2 + 3 H_2 O$.

Aus der Mutterlauge des $K_4 V_2 S_6 O + 3 H_2 O$ liess sich noch ein weiteres Salz gewinnen. Dieselbe schied nämlich beim Einengen im Vacuum über Phosphorpentoxyd ohne jede sichtbare Zersetzung der Lösung nach einigen Tagen schöne Krystalle aus.

1) Daten der spec. Gewichtsbestimmung:

Angewandtes $K_4 V_2 S_6 O$	0,2011 g
Gewicht des Glasgefässchens in Chloroform	0,9732 g
„ „ „ + $K_4 V_2 S_6 O$ in Chloroform . . .	1,0349 g.

Zwei gesondert dargestellte Proben dieses Salzes, in der mehrfach genannten Weise gewaschen und getrocknet, lieferten bei der Bestimmung folgende Zahlen in Procenten:

	I	II	Mittel	Berechnet für $K_8V_4S_{12}O_2 + 3H_2O$
K	31,96	32,01	31,98	31,62
V	20,34	20,47	20,40	20,74
S	39,12	39,20	39,16	38,92
H_2O	5,45	5,15	5,30	5,47
O (Differenz)	3,13	3,17	3,16	3,25

Es lag das Salz einer complexen Oxysulfovanadinsäure vor, und es mag die complicirte Zusammensetzung dieses Salzes nicht überraschen, wenn man die Neigung des Vanadins, complexe Säuren zu bilden in Betracht zieht.

Dieses Salz hat das spec. Gewicht 2,1195.[1]) Es krystallisirt in grösseren und schöneren Krystallen, als das zuvor beschriebene Kaliumsalz und zeigt in wässriger Lösung die gleichen Reactionen.

V. **Gemischte Ammonium- und Kaliumsulfovanadate.**

Die Mutterlauge des normalen Ammoniumsulfovanadats, die als eine Lösung von $(NH_4)_3VS_4$ in Ammoniumsulfhydrat angesehen werden kann, bildet beim Vermischen mit einer Lösung, die durch Sättigen von Kaliumvanadat in Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde, schnell reichliche Krystalle. Das entstandene Salz enthält nach der qualitativen Prüfung ausser Ammoniak, Vanadin und Schwefel auch Kalium.

1) Daten der spec. Gewichtsbestimmung:

Gewicht des angewendeten $K_8V_4S_{12}O_2 + 3H_2O$ . . . . . 0,2930 g
„ „ Glasgefässchens in Chloroform . . . . . 0,9732 g
„ „ „ + Sulfosalz in Chloroform . . . 1,0616 g

Es wurden mehrere derartige Salze unter verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellt:

1) Das erste Salz wurde erhalten, indem 2 Gramm Kaliumvanadat in 10 Cbcm. Kalilauge vom spec. Gewicht 1,472 gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann in 130 Gramm einer von $(NH_4)_3VS_4$ abgegossenen Mutterlauge eingetragen wurden. Bald schieden sich glänzende Krystalle aus.

2) Ein anderes Salz stellte ich dar aus einer Lösung von Kaliumsulfhydrat, in dem Kaliumvanadat gelöst war, durch Vermischen mit Mutterlauge von $(NH_4)_3VS_4$, und zwar war die Menge des KHS so gewählt, dass sie äquivalent war mit der in der Mutterlauge enthaltenen Menge NH_4HS.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 2 Gramm Kaliumvanadat in 28 Gramm Kalilauge vom spec. Gewicht 1,472 mit Schwefelwasserstoft gesättigt und die so erhaltene sehr dunkelrote Flüssigkeit mit 22,7 Gramm der Mutterlauge vermischt. Nach Verlauf einiger Tage hatte die Abscheidung sehr schöner dunkler Krystalle mit grünem Flächenschimmer stattgefunden. Das spec. Gewicht derselben betrug 1,6970.[1])

3) Auf die gleiche Weise, wie sub 2) wurde, nur unter Verwendung einer halb so grossen Menge Kalilauge ein drittes Präparat gewonnen.

Die Analysen dieser drei Salze ergaben im Mittel folgende Zahlen in Procenten;

	I	III	II
NH_4	22,88	19,40	18,77
K	2,14	5,54	7,23
V	21,54	21,03	20,78
S	51,24	50,18	49,40
H_2O	—	—	2,26.

1) Daten der spec. Gewichtsbestimmung:

Gewicht des angewandten Salzes	0,1908 g
„ „ Glasgefässchens in Chloroform	0,1908 g
„ „ „ + angewandtes Salz in Chloroform	0,9976 g.

Es wurden also keine einheitlichen Doppelsalze von Ammonium- und Kaliumvanadat bestimmter Zusammensetzung erhalten, sondern es lagen wechselnde Gemische von normalem Ammoniumsulfovanadat, mit, wie es scheint, normalem Kaliumsulfovanadat (K_3VS_4) vor. Eine Stütze für diese Ansicht bildet vornehmlich auch die krystallographische Untersuchung dieser leicht in schön ausgebildeten Individuen zu erhaltenden Krystalle.

Herr Dr. de Neufville berichtet Folgendes:

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}9873 : 1 : 1{,}4294.$$

Beobachtete Formen: $m = (110) \infty P$ und $o = (111) P$; ausserdem an einigen Krystallen angedeutet $(100) \infty \breve{P} \infty$. Die Prismenflächen waren sehr glänzend und gaben gute Bilder; die Pyramidenflächen zeigten Streifung.

		Gemessen:
$m : m = (\overline{110}) : (110)$		$\overbrace{*89^0\ 15'}$
$o : m = (111) : (110)$		$*23^0\ 45'$

Die Krystalle sind undurchsichtig und konnten daher optisch nicht untersucht werden. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Es ist bemerkenswerth, dass durch den Eintritt von Kalium statt Ammonium in dem Sulfosalz das Verhältniss der a und b Achse fast gar nicht verändert wird, sondern dass nur die c Achse eine Verlängerung erfährt. Das reine Kaliumsulfovanadat wäre also sicherlich, wie auch theoretisch zu erwarten ist, isomorph mit dem Ammoniumsulfovanadat.

VI. Natriumorthotrisulfovanadat. $Na_3VS_3O + 5H_2O$.

Dieses Salz bildet sich, wie die Vorhergehenden bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Natriumvanadat

($Na_4 V_2 O_7 + 18 H_2O$) bei Anwesenheit überschüssigen Alkali's. Da eine Lösung von Natriumvanadat mit concentrirter Natronlauge zu einer krystallinischen Masse erstarrt, wird vortheilhaft zuerst Natriumsulfhydratlösung hergestellt.

30 Cbcm. Natronlauge von spec. Gew. 1,122 sättigt man mit Schwefelwasserstoff, setzt dann eine Lösung von 3 Gramm Natriumpyrovanadat in 6 Cbcm. Wasser hinzu und leitet durch die entstandene hellrote Lösung unter Eiskühlung noch 4 Stunden einen langsamen Strom von trockenem Schwefelwasserstoff. Hierbei findet aus der nunmehr sehr dunkelroten Lösung die Abscheidung eines fast schwarzen amorphen, sowie gleichzeitig diejenige eines krystallinischen Niederschlages statt. Dann wird die Lösung von beiden Niederschlägen durch Filtration getrennt und im Vacuum über Phosphorpentoxyd an einem möglichst kühlen Orte zur Krystallisation gebracht. Das abgeschiedene Salz ist selbst in absolutem Alcohol etwas löslich und wird desshalb möglichst rasch mit Alcohol, dann mit Aether gewaschen und nach dem Abpressen mit Filtrirpapier noch kurze Zeit ins Vacuum gebracht.

Das Abwaschen der Krystalle geschieht mit gekühltem Alcohol, indem das Salz die Eigenschaft hat, schon bei mittlerer Zimmertemperatur zu einer schön roten öligen Flüssigkeit zu schmelzen, die dann mit dem Alcohol durch das Filter geht.

Die Analysen gesondert dargestellter Präparate ergaben nachstehendes Resultat. In 100 Theilen wurden gefunden:

	I	II	III	Mittel
Na	—	21,11	21,32	21,22
V	—	15,61	15,47	15,54
S	30,02	30,27	30,52	30,27
H_2O	27,76	27,52	27,81	27,70
O (Differenz)	—	5,49	4,88	5,18
		100,00	100,00	99,91

Aus dem Mittel berechnet sich das Atomverhältniss:

				abgerundet
Na	0,923	=	2,99	= 3
V	0,304	=	0,98	= 1
S	0,946	=	3,07	= 3
H_2O	1,539	=	5,00	= 5
O	0,320	=	1,04	= 1

Das erhaltene Natriumsulfovanadat ist also ein Oxysulfosalz und besitzt die Zusammensetzung $Na_3VS_3O + 5H_2O$.

	Für $Na_3VS_3O + 5H_2O$ berechnete Procente	Mittel der gefundenen Procente
Na	21,42	21,22
V	15,86	15,54
S	29,82	30,27
O	4,96	5,18
H_2O	27,94	27,70

Das Natriumorthotrisulfovanadat bildet kleine, dunkel rotbraune Krystalle mit starkem Flächenschimmer; es zieht sehr begierig Wasser an, wird an der Luft rasch matt und geht dann unter gleichzeitigem Verlust von Schwefelwasserstoff in eine braune unlösliche Masse über.

Bei vorsichtigem Erwärmen schmilzt das Salz leicht in seinem Krystallwasser, das dann neben geringen Mengen von Schwefelwasserstoff sich verflüchtigt. Das völlig wasserfreie, nur wenig zersetzte Salz ist in der Hitze sehr beständig; es schmilzt zu einer dunkelroten klaren Flüssigkeit, die auch bei starkem Erhitzen keinen Schwefel sublimirt, während die Sulfovanadate der anderen Alkalien in der Hitze alle unter Verlust von Schwefel zersetzt werden. Die Schmelze dieses Natriumsulfosalzes ist in Wasser wieder klar mit roter Farbe löslich. Die Beständigkeit des Natriumsulfovanadinsalzes in der Hitze stimmt auch mit der Mit-

theilung Norblad's[1]), dass ein Natriumsulfovanadat von unbekannter Zusammensetzung auf trockenem Wege beim Schmelzen von Vanadatverbindungen mit Soda, Schwefel und Kohle entsteht.

Desto unbeständiger ist die wässerige Lösung des Natriumtrisulfovanadats; das Salz löst sich sehr leicht in Wasser mit nicht sehr intentiver kirschroter Farbe, die rasch, selbst bei Anwesenheit von wenig Natriumsulfhydrat in Braun übergeht. Das $Na_3 VS_3 O + 5 H_2O$ ist das einzige der gefundenen Vanadinsulfosalze, das in absolutem Alcohol löslich ist; die hellrote Lösung geht nach kurzer Zeit in Gelb über unter Verbreitung eines mercaptanartigen Geruches.

Natriumorthomonosulfovanadat. $Na_3 VS O_3 + 10 H_2O$.

Zu einer bis zum Kochen erhitzten Lösung von 3 Gramm Natriumvanadat ($Na_4 V_2 O_7 + 18 H_2O$) in 20 Cbcm. Wasser gibt man frisch bereitetes Natriumsulfhydrat (aus Natronlauge vom spec. Gew. 1,122 bereitet), bis eine dunkel orangerote Lösung entstanden ist, deren Farbe auch bei etwas grösserem Zusatz von Natriumsulfhydrat sich nicht mehr ändert. Man erhitzt nochmal zum Kochen und filtrirt die rasch abgekühlte Flüssigkeit, in der eine geringe amorphe Abscheidung entstanden ist, in eine geräumige Krystallisirschale ab. Unter Eiskühlung vermischt man die Lösung mit der dreifachen Menge Alcohol, worauf sich rasch am Boden der Schale ein rotes Oel ansammelt. Dieses wäscht man nach Entfernung der gelbtrüben alcoholischen Flüssigkeit in rasch auszuführenden Operationen mit kaltem absolutem Alcohol und überlässt es, mit letzterem überschichtet, der Krystallisation. Bald ist das Ganze zu einer concentrisch strahlig crystallinischen Masse erstarrt, die dem Gefässe

1) Upsala Univers. Arsskrift 1874.

stark anhaftet und von den Wandungen nur schwer entfernt werden kann. Das gesammelte Salz wird nach nochmaligem Waschen mit absolutem Alcohol auf dem Filter durch Pressen mit Filtrirpapier getrocknet.

Erwähnenswerth ist, dass die zur Abscheidung und zum Waschen des Salzes in Verwendung kommenden Flüssigkeiten mit Eis gekühlt sein müssen, da das Salz in feuchtem Zustande schon bei 18° sich wieder verflüssigt.

Dasselbe Salz, jedoch in schönerer Form, wird durch vorsichtiges Ueberschichten der bei der ersten Methode verwendeten Sulfosalzlösung mit der vierfachen Menge Alcohol erhalten. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte hatten sich reichlich orangegelbe Krystallkrusten abgeschieden, die analog dem ersteren Salze zur Trockene gebracht wurden.

Die quantitativen Bestimmungen dreier gesondert gewonnener Präparate lieferten folgendes Ergebniss: I und II waren nach der ersten Methode, III durch Ueberschichten der Sulfosalzlösung mit Alcohol dargestellt:

	Gefundene Procente			
	I	II	III	Mittel
Na	17,79	18,25	18,34	18,13
V	13,20	13,07	13,64	13,30
S	8,24	8,43	8,73	8,47
H_2O	47,68	47,64	46,98	47,43
O (Differenz)	13,09	12,61	12,31	12,67
	100,00	100,00	100,00	100,00

Das aus dem Mittel berechnete Verhältniss ist:

$$\begin{aligned} Na : V : S : O : H_2O &= 0{,}788 : 0{,}260 : 0{,}265 : 0{,}792 : 2{,}635. \\ &= 3{,}03 : 1{,}00 : 1{,}02 : 3{,}05 : 10{,}14. \\ &= 3 : 1 : 1 : 3 : 10. \end{aligned}$$

Zu wiederholten Malen wurde also das Natriumortho-

monosulfovanadat erhalten, denn die gefundenen Werthe stimmen gut mit den für die Formel $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ berechneten Procenten überein:

	Für $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ berechnete Procente:	Gefundene Procente:
Na	18,15	18,13
V	13,45	13,30
S	8,42	8,47
O	12,63	12,67
H_2O	47,35	47,43

Das Natriumorthomonosulfovanadat ist im trockenen Zustand ein orangeroter Körper, der aus mikrokrystallinischen, leicht sich zu grösseren Aggregaten zusammenballenden Kryställchen vom spec. Gewicht 1,7727 [1]) besteht.

Ueber Phosphorpentoxyd und beim Trocknen bei 100° gibt das Salz nur bis zu 38 Procent Wasser ab und nimmt zugleich eine rotbraune Farbe an. Bei weiterem Erhitzen verliert es alles Krystallwasser, ohne sonstige Zersetzung zu erleiden, denn es gibt, analog dem Natriumtrisulfovanadat seinen Schwefel erst bei sehr hoher Temperatur ab. Man kann das Salz bis zur Rotgluth erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Die Lösung des Natriummonosulfovanadats ist goldgelb, sie zersetzt sich beim Kochen. Das Salz ist etwas schwerer löslich, als die anderen oben beschriebenen Sulfo- beziehungsweise Oxysulfovanadate. Es unterscheidet sich dieses $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ von den Salzen der andern Sulfovanadinsäuren, wie es scheint, vornehmlich dadurch, dass die

1) Daten der spec. Gewichtsbestimmung:

Gewicht des angewendeten Salzes	0,1962 g
„ „ Glasgefässchens in Chloroform	0,9732 g
„ „ „ + Salz in Chloroform	1,0056 g.

Lösung durch Bariumsalze voluminös grünlichweiss, durch Manganoxydulsalz grünlich-rotbraun, durch Bleisalze chocoladebraun, durch Kupfersalze rotbraun gefällt wird und nicht die oben beschriebenen Reactionen liefert.

Zu bemerken ist, dass die beiden zuletzt beschriebenen Natriumsulfosalze mehr Krystallwasser besitzen als die Kalium- und Ammoniumsalze; es stimmt dies damit überein, dass auch die Natriumvanadate im Durchschnitt grösseren Krystallwassergehalt besitzen, als die Kalium- und Ammoniumvanadate.

Was das Verhältniss von Sauerstoff zu Schwefel in den bis jetzt beschriebenen Sulfovanadaten anbetrifft, so stehen die soeben beschriebenen Natriumoxysulfovanadate ihrer Zusammensetzung nach den Sauerstoffsalzen näher, als die Kalium- und Ammoniumpyrooxysulfovanadate. In analoger Weise wurde früher von G. Krüss die Beobachtung gemacht, dass unter ganz gleichen Versuchsbedingungen einerseits sich das Kaliumdisulfomolybdat, $K_2 Mo O_2 S_2$, bildet, andererseits das Natriummonosulfomolybdat, $Na_2 Mo O_3 S$, entsteht. Es ist also, wie es scheint, in Natriumsalzen von Sauerstoffsäuren beträchtlich schwerer, den Sauerstoff vollständig durch Schwefel zu ersetzen, als in den Kalium- oder Ammoniumsalzen der gleichen Säuren.

Anhang.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung des Vanadins in Ammoniumsulfovanadaten ist verhältnissmässig einfach durchzuführen. Diese Sulfosalze liefern beim Glühen an der Luft direct Vanadinpentoxyd, das als solches gewogen werden kann.

Das Ammoniumsalz wird bis nach Entfernung des Schwefels und Ammoniaks im bedeckten Porcellantiegel erwärmt, dann bei Luftzutritt geglüht, bis das Gewicht constant geworden ist, was meistens nach einstündigem Erhitzen eintritt, besonders, wenn das geschmolzene Vanadinpentoxyd, über die Innenfläche des Tiegels vertheilt, der Einwirkung der Luft in sehr dünner Schichte ausgesetzt ist. Bei Ueberleiten von Sauerstoff über die geschmolzene Masse ist die völlige Oxydation schon nach 20 Minuten eingetreten. Weniger empfehlenswerth ist es, durch Zusatz von Ammoniumnitrat die Ueberführung in Vanadinsäure vollständig durchzuführen, da hierbei leicht durch Verspritzen Verluste eintreten können.

Zur Vanadinbestimmung in Salzen mit fixen Alkalien wurde zuerst eine titrimetrische Methode angewandt, die auf der Reducirbarkeit der sauren Lösung eines Vanadats durch Schweflige Säure zu Vanadintetroxyd und

darauffolgende Oxydation des Tetroxyds durch Permanganatlösung zu Vanadinsäure beruht.

Die erste Angabe über diese Reduction wurde von Czudnowicz[1]) gemacht und nachher die Zuverlässigkeit dieser Methode von Roscoe[2]) und Rammelsberg[3]) festgestellt. Ferner wurde dieselbe von O. Manasse[4]) bei der Analyse von Vanadaten benützt.

Bei der Bestimmung des Vanadins in Sauerstoffsalzen ist die Permanganatmethode mit gutem Erfolg verwendbar. Gute Resultate liefert diese Methode auch bei der Bestimmung von Vanadinsulfosalzen, falls die Oxydation der letzteren nur in richtiger Weise geleitet ist.

Allerdings ist die richtige Oxydation der oben beschriebenen Kalium- und Natriumsulfosalze eine langwierige Operation. Anfangs wurde mit Kalilauge und Bromwasser oxydirt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das überschüssige Brom weggekocht. Es muss hiebei die Flüssigkeit bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt werden, um die bei obiger Reaction gebildete Bromwasserstoffsäure vollständig auszutreiben. Bromwasserstoffsäure darf bei der Titration von Kaliumpermanganat nicht zugegen sein, da auch Manganosulfat die Einwirkung der beiden Körper auf einander nicht verhindert. Bei diesem Verjagen der Bromwasserstoffsäure ist ein Theil der Vanadinsäure allerdings schon reducirt, und es wird desshalb die grün gewordene Flüssigkeit durch Zusatz von Salpetersäure vollständig oxydirt und durch abermaliges Erhitzen die eventuell überschüssige Salpetersäure verjagt. Jetzt ist die Flüssigkeit zur Reduktion mit Schwefliger Säure und Oxydation mit Permanganat bereit.

1) Pogg. Annal. **120**, 17.
2) Researches of Vanadium 1879 und Liebig's Annal. Suppl. VII, 96.
3) Ber. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1880.
4) Liebig's Annal. **240**, 56.

Schneller ist die Oxydation der Vanadinsulfosalze durch Erhitzen mit Ammoniumnitrat im trockenen Reagircylinder bis zum Verschwinden des Schwefligen Säure-Geruchs durchführbar. Man löst die Schmelze nach völligem Verdampfen des Ammoniumnitrats in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt bis zur Zersetzung des beim Schmelzen gebildeten Alkalinitrats. Die jetzt erhaltene Lösung kann zur Vanadinbestimmung nach der Permanganatmethode verwendet werden.[1])

Dieser Bestimmungsmethode des Vanadins bediente ich mich bis vor kurzem; es mussten die Vanadin- und Alkalibestimmungen stets in gesonderten Portionen vorgenommen werden. Die Vanadinbestimmungen in den zuletzt ausgeführten und beschriebenen Analysen wurden jedoch nach einem sehr schönen Verfahren ausgeführt, das C. Friedheim[2]) zur Trennung der Wolfram- und Vanadinsäure angegeben hat, und welches die Bestimmung des Vanadins und fixen Alkalis in ein und derselben Substanzmenge gestattet.

Die Ermittlung des Vanadingehaltes in den beschriebenen Sulfosalzen konnte desshalb schliesslich in der Weise am bequemsten ausgeführt werden, dass die Substanz durch wiederholte Behandlung mit rauchender Salpetersäure und

1) Die Vanadinbestimmung nach der Permanganatmethode wird am besten in der Weise durchgeführt, dass die vanadathaltende Lösung zunächst durch Zusatz von concentrirter wässriger schwefliger Säure reducirt und der Überschuss der letzteren durch anhaltendes Kochen im schiefgestellten Rundkolben verjagt wird. Der letzte Rest der schwefligen Säure wird energisch zurückgehalten und kann, wie dies auch schon früher geschehen, am besten in der Weise entfernt werden, dass durch die kochende Flüssigkeit kurze Zeit ein Strom luftfreier Kohlensäure geleitet wird. Man lässt die Flüssigkeit im verschlossen Kolben erkalten und es kann dann die blaue Lösung des Vanadintetroxyds mit Kaliumpermanganatlösung titrirt werden, indem je 16 Gewichtstheile verbrauchten Sauerstoffs 102,26 Theilen Vanadin entsprechen.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII, 353.

Verdampfen der überschüssigen Säure zunächst oxydirt wurde; hierauf löst man in Ammoniak, verdunstet den Ueberschuss möglichst in der Wärme, bis eine geringe Abscheidung von Vanadinsäure stattfindet. Man setzt dann noch einen Tropfen Salpetersäure zu und fällt im Wasserbade aus der schwach sauren Flüssigkeit die Vanadinsäure durch Zusatz einer möglichst neutralen Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, bis der Niederschlag sich gut absetzt; man gebe ausserdem überschüssiges Quecksilberoxyd zu und erwärme noch 20 Minuten im Wasserbad. Nach dem Erkalten und mehrstündigen Stehen wird abfiltrirt, und der Rückstand mit Wasser, das einige Tropfen Quecksilberoxydulnitratlösung enthält, ausgewaschen. Im Filtrat ist alles Alkali als Nitrat neben überschüssigem Quecksilbersalz enthalten.

Der das Vanadin haltende Niederschlag wird in den schon zur Fällung benützten Tiegel zurückgespült und concentrirte Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt; der auf dem Filter zurückgebliebene Rest wird mit heisser Salzsäure aufgenommen, die Lösung ebenfalls in den Tiegel gebracht und vorsichtig auf dem Wasserbad noch 5 Minuten erwärmt. Aus der grünen, nun Vanadylchlorid neben Quecksilbersalz enthaltenden verdünnten Flüssigkeit, wird das letztere durch Schwefelwasserstoff unter Erwärmen völlig ausgefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Nach dem Verdunsten der Letzteren wird das rückständige Vanadinsäurehydrat in Ammoniak gelöst und die Lösung in einer gewogenen flachen Platinschale eingetrocknet; das Ammoniumsalz wird bei bedeckter Platinschale durch Erwärmen zersetzt und der Rückstand unter Luftzutritt geglüht, bis er ein constantes Gewicht angenommen hat.

Es ist Bedingung, dass alle zur Analyse in Anwendung kommenden Substanzen beim Erhitzen keinen fixen Rückstand hinterlassen, denn sonst fallen die für Vanadin gefundenen Procente zu hoch aus. Es wurde desshalb das angewandte reine Quecksilberoxyd nach dem von J. Volhard[1]) angegebenen Verfahren durch Resublimation von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd, und Fällen der Lösung dieses Sublimats mit reinstem Natriumhydrat dargestellt.

Bestimmung der fixen Alkalien. Kalium und Natrium in Sulfo- und Oxysulfovanadaten exact zu bestimmen ist eine nur schwer durchführbare Operation.

Es wurde versucht, analog der von E. Corleis[2]) für Analysen von Wolframsulfosalzen angewandten Methode, das Vanadin direct durch Fällung mit Quecksilberoxydulnitrat zu entfernen. Das Filtrat enthielt jedoch neben Alkali stets geringe Mengen von Vanadin in Form niederer Oxyde.

Auch nach voraufgegangener Oxydation der Sulfosalze mit Salpetersäure und Verdampfen der überschüssigen Säure das Vanadin durch Fällen mit möglichst neutraler Lösung von Quecksilberoxydulnitrat von den Alkalien zu trennen, führte selbst bei mehrmaliger Wiederholung der Fällung zu keinem Resultat.

Genau, jedoch auf ziemlich umständlichem Wege kann man das Vanadin von den fixen Alkalien durch Fällung als basisches Bleivanadat mittelst Bleiacetat trennen; es ist diese Methode von verschiedenen Autoren, so von Roscoe und Norblad und Anderen zur Bestimmung der Alkalien neben Vanadin verwendet worden.

Man hat jedoch bei Analyse der Vanadinsulfosalze nach dieser Methode sein Augenmerk besonders darauf zu richten,

1) Liebig's Annal. **198**, 331.
2) Liebig's Annal. **232**, 249.

dass nicht doch geringe Mengen von Bleivanadat in Lösung bleiben.[1]) Man dampft desshalb das Filtrat vom ausgeschiedenen Bleivanadat am besten zur Trockene ein und trennt von geringer Menge unlöslichen Rückstandes durch Aufnahme mit Wasser. In dieser Auflösung befindet sich überschüssig zugesetztes Bleiacetat, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Auch das jetzt erhaltene Filtrat vom Schwefelblei besitzt zumeist noch eine blaue Farbe durch entstandenes Vanadintetroxyd, das dann durch frisch bereitetes Schwefelammonium aus der concentrirten Flüssigkeit entfernt wird. Das neue Filtrat enthält reines Kalium- oder Natriumsalz, frei von Vanadin.

Die beste Methode, das fixe Alkali neben Vanadin und zwar in einer Portion zu bestimmen, ist unter Benutzung der oben erwähnten Friedheim'schen Vanadinbestimmungsmethode durchführbar. Nachdem alles Vanadin durch Quecksilberoxydulnitrat und überschüssiges Quecksilberoxyd ausgefällt, enthält das Filtrat alles Alkali als Nitrat und ausserdem noch überschüssig angewandtes Quecksilbersalz. Letzteres wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Quecksilbersulfid im gewogenen Platintiegel nach Zusatz einer geringen Menge reiner Schwefelsäure eingedampft. Das gebildete primäre Sulfat ist dann leicht nach dem von G. Krüss und L. F. Nilson[2]) angegebenen Verfahren durch Ueberleiten eines mit Ammoniak beladenen Luftstroms in der Glühhitze in normales secundäres Sulfat überführbar und wird als solches gewogen.

Das Ammoniak wurde durch Destillation des Sulfosalzes mit Kalilauge bestimmt; das entweichende Ammoniak

1) Nach der Oxydation der Salze mittelst salpetersaurem Ammon und Lösen der rückständigen Schmelze in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX, 1682.

wurde in Zehntel-Normal-Salzsäure aufgefangen und die überschüssige Säure mit Zehntel-Normal-Kalilauge zurücktitrirt.

Zur Schwefelbestimmung verwendete ich Anfangs die von E. Corleis[1]) zur Titration des Schwefels in den Wolframsulfosalzen angegebene Methode, die sich auf die Abscheidung des Schwefels als solchen durch Jod aus Sulfosalzen oder löslichen Sulfiden gründet. Diese Bestimmungsmethode eignet sich für die Analyse der Sulfosalze des Vanadins wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindungen in verdünnter wässriger Lösung jedoch nicht besonders.

Desshalb zog ich vor, den Schwefel stets mit schwefelsäurefreier Kalilauge und schwefelsäurefreiem Bromwasser zu oxydiren. Zur Entfernung des überschüssigen Broms wird die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit dann im Rundkolben auf dem Wasserbade erhitzt und die in der Flüssigkeit jetzt enthaltene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt. Nach gutem Auswaschen war das erhaltene Sulfat vollständig frei von Vanadin.

Die Bestimmung des Wassers wurde nach dem in der Elementaranalyse für Bestimmung schwefelhaltiger Körper gebräuchlichen Verfahren ausgeführt, durch Glühen des betreffenden Salzes mit Bleichromat und Kupferoxyd. Da, zumal bei Analyse von Ammoniumsulfosalzen beträchtliche Mengen von Wasser gebildet wurden, so dienten zwei hinter einander liegende gewogene Chlorcalciumröhren zur Wasserbestimmung.

Die einem eventuell vorhandenen Ammoniakgehalte entsprechende Wassermenge wurde von der Gewichtszunahme

1) Liebig's Annal. 232, 248.

der Chlorcalciumröhren in Abzug gebracht und so der Krystallwassergehalt ermittelt.

Die specifischen Gewichte der Salze wurden nach der Petterson'schen Methode durch Wägung unter Chloroform und nach Auspumpen aller Luft aus den Salzen bei 15° bestimmt.